

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 86400671.3

(51) Int. Cl.: **C 08 F 8/42, C 08 C 19/00,**  
**H 01 B 1/12**

(22) Date de dépôt: 27.03.86

(30) Priorité: 05.04.85 FR 8505219

(71) Demandeur: **SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET**  
**EXPLOSIFS, 12, quai Henri IV, F-75181 Paris**  
**Cedex 04 (FR)**

(43) Date de publication de la demande: 12.11.86  
Bulletin 86/46

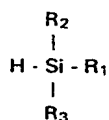
(72) Inventeur: **Fontanille, Michel, 71, rue de Ségur,**  
**F-33000 Bordeaux (FR)**  
Inventeur: **Krantz, Nicolas, 14 rue Gambetta,**  
**F-27300 Bernay (FR)**  
Inventeur: **Gautier, Jean-Claude, 1 rue Brossolette,**  
**F-94480 Ablon sur Seine (FR)**  
Inventeur: **Raynal, Serge, Orée de Sénart Bâtiment**  
**Hérédia, F-91210 Draveil (FR)**

(84) Etats contractants désignés: DE FR GB IT NL SE

(54) **Procédé de préparation de polymères ou prépolymères conducteurs à partir d'un polymère à insaturations éthyléniques et d'un composé silanique, et polymères ou prépolymères conducteurs.**

(57) L'invention concerne un procédé de préparation de polymères ou prépolymères conducteurs et des polymères ou prépolymères conducteurs.

Le procédé de l'inventeur consiste à faire réagir un polymère comportant des insaturations éthyléniques tel qu'un polybutadiène hydroxytélechélique avec un composé silane de formule



dans laquelle: R<sub>1</sub> représente un groupement hydrocarboné comportant au moins un hétéroatome porteur d'électrons mobiles tel que l'oxygène d'une fonction éther,

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, représentent un reste organique substitué ou non ou un groupement R<sub>1</sub>. Le polymère obtenu est précipité par addition d'un composé non solvant du polymère, et séparé du milieu réactionnel. Les polymères obtenus ont une conductivité électrique multipliée par un facteur 10<sup>5</sup> par rapport au polymère non modifié. La présente invention s'applique notamment dans le domaine de l'industrie des polymères.

**EP 0 201 371 A1**

Procédé de préparation de polymères ou prépolymères conducteurs à partir d'un polymère à insaturations éthyléniques et d'un composé silanique, et polymères ou prépolymères conducteurs

- 5 La présente invention concerne un procédé de préparation de polymères ou prépolymères conducteurs du courant électrique, et des polymères ou prépolymères conducteurs.

Pour plus de clarté dans le texte, on utilisera uniquement le terme  
10 "polymères" pour désigner indifféremment les prépolymères, qui conduisent après polymérisation à des polymères ou les polymères eux-mêmes.

On entend par l'expression "polymères conducteurs", des polymères  
15 possédant une conductivité électrique ou résistivité suffisante pour permettre l'écoulement des charges électrostatiques, par courant de fuite, et éviter l'accumulation de ces charges dans le matériau, accumulation qui peut par décharge brutale générer une étincelle, comme dans un condensateur. Ainsi, la résistivité volumique des  
20 polymères conducteurs de l'invention est de l'ordre de  $10^8$  à  $10^{10} \Omega m$ , alors que celle d'un polymère isolant est de  $10^{13}$  à  $10^{15} \Omega m$ , tandis que celle d'un matériau conducteur tel qu'un métal est de l'ordre de  $10^2$  à  $10^3 \Omega m$ .

- 25 Les polymères isolants électriques ne peuvent être utilisés sans précaution pour réaliser des objets, des revêtements qui doivent être mis en contact ou entreposés en présence de produits inflammables ou

explosibles, compte tenu du risque de génération d'étincelles dues à la décharge des charges électrostatiques accumulées par ces matériaux.

Les polymères conducteurs peuvent quant à eux être utilisés sans  
5 inconvénients dans les circonstances décrites ci-dessus.

On sait rendre conducteurs des polymères, notamment en les chargeant avec des matériaux conducteurs, comme des poudres métalliques, de graphite ou des fibres de carbone ou métalliques.

10

Toutefois, pour obtenir un degré de conductivité suffisant, il est nécessaire d'additionner un taux élevé de charges, ce qui entraîne une modification des propriétés mécaniques du polymère, et même de sa résistance aux agressions d'ordre chimique. Ainsi, le domaine  
15 d'utilisation de ces matériaux chargés se trouve limité.

La demanderesse propose un procédé permettant de rendre conducteur un polymère, par addition chimique de groupements comportant des atomes porteurs d'électrons mobiles, tels que par exemple l'atome d'oxygène  
20 dans la fonction éther. Ce greffage chimique permet de conserver sensiblement les propriétés mécaniques et de résistance aux agressions chimiques inhérentes au polymère de départ.

L'addition de ces groupements proposée par l'invention est obtenue  
25 par une réaction d'hydrosilylation entre le groupement conducteur portant au moins une fonction Si-H, et les liaisons éthyléniques du polymère.

On connaît des polymères tels que des polydiènes, sur lesquels sont  
30 additionnés plusieurs groupements contenant des fonctions éthers, notamment ceux décrits dans le brevet français n° 1 497 253. Ainsi, le procédé décrit dans ce brevet consiste à additionner, dans une première étape, des groupements siloxanes sur les liaisons éthyléniques du polymère, puis dans une seconde étape, substituer les  
35 groupements alkoxy des siloxanes par des groupements polyétherés. Cette dernière substitution est réalisée en présence d'un acide fort,

cet acide pouvant réagir avec d'autres fonctions du polymère, notamment quand celui-ci possède des fonctions terminales, telles que des fonctions hydroxyles. Donc, ce procédé ne permet pas d'ajouter des groupements polyétherés sur des polymères contenant en plus des liaisons éthyléniques, d'autres fonctions nécessaires pour la réticulation ou polymérisation du produit final, comme par exemple les polymères comportant des fonctions terminales hydroxyles ou carboxyles tels que le polybutadiène hydroxytéléchélique (PBHT) ou le polybutadiène carboxytéléchélique (PBCT).

10

La présente invention a pour but notamment de permettre l'addition de groupements polyétherés sur un polymère contenant des liaisons éthyléniques, sans modifier sensiblement les propriétés mécaniques du polymère et sans affecter les fonctions autres que les fonctions éthyléniques en proposant un procédé de fabrication de ces polymères par addition des groupements polyétherés par une réaction d'hydrosilylation.

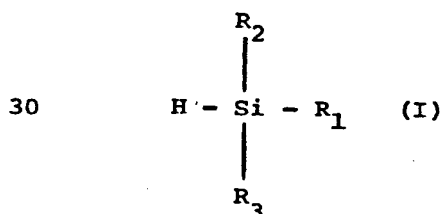
15

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un polymère conducteur du courant électrique à partir d'un polymère comportant des insaturations éthyléniques comprenant les étapes suivantes :

20

a) faire réagir en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation, le polymère comportant des insaturations éthyléniques, avec un composé silane de formule générale suivante :

25



30

dans laquelle :

35

$-R_1$  représente un groupement hydrocarboné comportant au moins un

hétéroatome porteur d'électrons mobiles,

-  $R_2$ ,  $R_3$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent un reste aliphatique substitué ou non, un reste organique substitué ou non, ou un groupement  $R_1$

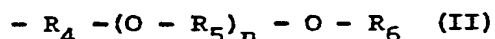
5

b) faire précipiter le polymère résultant, par addition dans le milieu réactionnel, d'un composé ou mélange de composés dans lesquels le polymère est insoluble, et

10 c) séparer le polymère précipité du milieu réactionnel par, par exemple, décantation, filtration, centrifugation ou par tout procédé adéquate de séparation.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le groupement  $R_1$

15 comprend un reste polyéthéré, de formule générale :



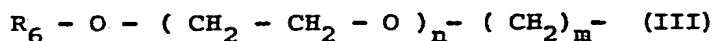
dans laquelle

20

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  représentent des restes aliphatiques substitués ou non comportant de 1 à 4 atomes de carbone

$n$  est un nombre entier compris entre 1 et 20.

25 Les groupements préférés de l'invention sont les groupements polyoxyéthylènes de formule :



30 dans laquelle :  $m$  est égal à 1, 2 ou 3, et  $n$  est compris entre 1 et 20.

$R_6$  est le groupement méthyl, éthyl ou propyl.

35 Pour plus de clarté, on appellera groupement éther-silane, les grou-

pements de formule générale I, étant donné que le substituant  $R_1$  préféré est un groupement comprenant des fonctions éthers.

- Selon une autre caractéristique de l'invention, au moins certaines
- 5 des insaturations éthyléniques contenues dans le polymère sont de type vinylique, les groupements conducteurs étant additionnés, de préférence, sur au moins une partie de ces insaturations de type vinylique.
- 10 Avantageusement, les insaturations de type vinylique sont portées par les atomes de carbone constituant la chaîne du polymère, les atomes de carbone terminaux portant de préférence des groupes fonctionnels tels que des groupes hydroxyles ou carboxyles, par exemple.
- 15 Ainsi, les groupements éther-silanes sont additionnés uniquement sur les insaturations de type vinylique pendantes et ne réagissent pas avec les groupes fonctionnels terminaux du polymère. De ce fait, le polymère obtenu pourra toujours être polymérisé ou réticulé au moyen des groupes fonctionnels terminaux ainsi que des insaturations
- 20 éthyléniques non saturées par les groupements éther-silanes.

Les groupements éther-silanes peuvent être additionnés sur la totalité des insaturations de type vinylique contenues dans le polymère. En outre, il est possible, sans modifier les groupes fonctionnels

25 terminaux d'additionner les groupements éther-silanes sur au plus 10 % des insaturations éthyléniques contenues dans la chaîne du polymère (insaturations de type 1-4).

Les polymères convenables pour l'invention sont les polymères contenant des insaturations éthyléniques de type vinylique pendantes ou

30 terminales et/ou des insaturations éthyléniques dans la chaîne. Les polymères peuvent également comprendre d'autres fonctions, telles que des fonctions hydroxyles, carboxyles, par exemple, ces fonctions étant avantageusement terminales. On peut citer à titre d'exemple de

35 polymères convenables pour l'invention, les polymères obtenus par polymérisation ou copolymérisation des composés diéniques tels que

les polybutadiènes, polyisoprènes, par exemple, ou les polybutadiènes insaturés obtenus par condensation.

5 Les polymères préférés de l'invention sont les polymères contenant des insaturations éthyléniques dont au moins certaines sont de type vinylique. Ces polymères sont obtenus par polymérisation ou copolymérisation de composés diéniques, tels que les polybutadiènes à polymérisation 1-2 et 1-4, les polyisoprènes à polymérisation 1-2, 3-4 et 1-4.

10

Les polymères préférés de l'invention sont les polybutadiènes hydroxytéléchéliques ou carboxytéléchéliques contenant des insaturations de type vinylique.

15 Comme polymères convenables pour l'invention, on peut utiliser des polymères contenant des groupements silyles ferrocènes déjà additionnés sur une partie des doubles liaisons de type vinylique, les groupements éther-silane étant additionnés sur les autres doubles liaisons de type vinylique présentes dans le polymère.

20

Ces polymères sont notamment décrits dans la demande de brevet n° 84.11507 du 20/07/84 déposée par la demanderesse.

25 Les catalyseurs d'hydrosilylation convenables pour l'invention sont les peroxydes, le platine, l'acide hexachloroplatinique ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ), les métaux carbonyles tels que le cobalt carbonyle, le nickel-carbonyle et analogues. Le catalyseur préféré de l'invention est l'acide hexachloroplatinique.

30 Les composés ou mélanges de composés convenables pour précipiter le polymère produit par la réaction de la première étape sont le méthanol, l'éthanol, l'acétone, un mélange acétone-éthanol ou tout autre composé ou mélange ne dissolvant pas le polymère transformé.

35 La réaction d'hydrosilylation (étape a) peut être conduite en milieu hétérogène et sans solvant, ou en milieu homogène par addition aux

produits de départ d'un solvant ou mélange de solvants commun au polymère et au groupement éther-silane.

Les solvants préférés de l'invention sont le tétrahydrofuranne, le  
5 benzène, le toluène, l'hexane, le tétrachlorure de carbone.

La réaction d'hydrosilylation est réalisée de préférence à température ambiante. Toutefois, elle peut être conduite à une température inférieure ou légèrement supérieure selon le taux désiré de trans-  
10 formation des liaisons éthyléniques. Ainsi, si l'on désire additionner des groupements éther-silanes également sur les liaisons éthyléniques de type non vinylique, il est préférable de conduire la réaction à une température supérieure à la température ambiante.

15 La quantité de groupements éther-silanes de formule générale (I) mise en oeuvre correspond à la quantité stoechiométrique nécessaire pour transformer le nombre désiré de liaisons éthyléniques. Avantageusement, on ajoute un excès, d'environ 10 % de groupements éther-silanes par rapport à cette quantité stoechiométrique.

20

Toutefois, le rendement de la réaction d'hydrosilylation peut ne pas être égal à 100 % comme le montrent les exemples.

Les conditions énumérées ci-dessus correspondent au mode de réalisation permettant d'additionner les groupements éther-silanes sur les  
25 liaisons éthyléniques de type vinylique, et de ne pas affecter les autres fonctions portées par le polymère ou de ne pas provoquer une réticulation ou un pontage qui augmenterait le poids moléculaire du polymère et sa viscosité.

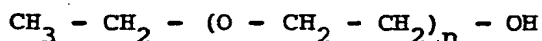
30

Toutefois, si on le désire, le procédé de l'invention permet d'additionner des groupements éther-silanes sur les liaisons éthyléniques contenues dans la chaîne du polymère, en conduisant la réaction à des températures plus élevées ou en choisissant un catalyseur convenable  
35 et une concentration appropriée de celui-ci dans le milieu réactionnel.

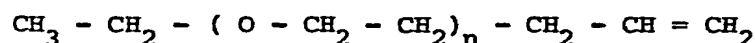


Les groupements de formule I, et notamment ceux contenant des groupements  $R_1$  de formule II ou III sont obtenus par des procédés connus.

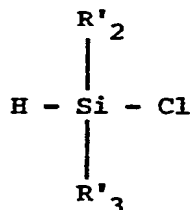
A titre d'illustration, les groupements éther-silanes comprenant un radical  $R_1$  de formule III sont obtenus à partir des polyoxyéthylènes monohydroxylés disponibles commercialement et notamment vendus par la Société Aldrich, et ayant comme formule :



Un premier procédé consiste à former un alcoolate de sodium par dissolution de sodium métallique dans le polyoxyéthylène alcool, puis à faire réagir cet alcoolate avec un halogénure d'allyle par exemple un chlorure, pour obtenir le composé suivant :



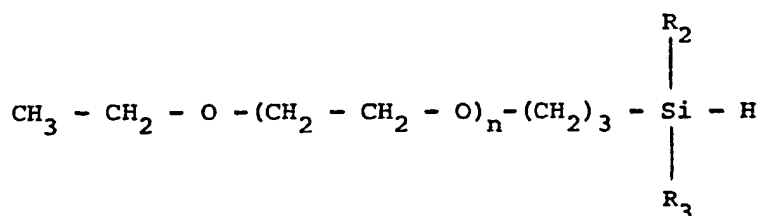
Après extraction de ce composé par un solvant organique, on le fait réagir sur un chlorosilane de formule générale :



dans laquelle  $R'_2$  et  $R'_3$  ont la signification de  $R_2$  et  $R_3$  dans la formule I. Toutefois quand  $R_2$  et  $R_3$  sont identiques à  $R_1$ ,  $R'_2$  et  $R'_3$  représentent l'hydrogène.

La réaction est conduite en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation tel que l'acide hexachloroplatinique. Le chlorosilane obtenu est réduit en présence d'un catalyseur de réduction tel que  $LiAlH_4$ ,  $AlCl_3$  en milieu anhydre.

On obtient alors le composé de formule générale I, avec un groupement  $R_1$  de formule III, à savoir :



5

Dans un second procédé, on mélange le polyoxyéthylène monohydroxylé avec l'halogénure d'allyle en présence de soude et d'un catalyseur tel que le tétrabutylammonium hydrogénosulfate (TBAH), par exemple.

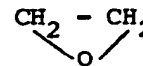
10 Ces catalyseurs sont employés usuellement pour réaliser des réactions par transfert de phase. On obtient ainsi le composé suivant :



15 l'obtention du composé silylé de formule générale I est ensuite réalisée selon le même processus que dans le procédé précédent.

Enfin, il est possible d'obtenir le polyoxyéthylène monohydroxylé directement par polymérisation de l'oxyde d'éthylène

20



Bien entendu, il est possible, sans pour cela sortir du cadre de l'invention, d'utiliser d'autres procédés pour obtenir les composés de formule générale I, par exemple à partir de composés différents  
25 des polyoxyéthylènes monohydroxylés.

L'invention sera mieux illustrée par les exemples suivants, donnés uniquement à titre indicatif.

30

#### Exemple 1

- Préparation de l'éthyl, (propyl-3 di méthyl)silane éther de l'éthylène glycol

35

On dissout le maximum de sodium métallique dans une quantité déterminée de monoéthyl éther d'éthyléneglycol, en maintenant le milieu réactionnel à reflux.

- 5 Après avoir maintenu le chauffage pendant environ 4 heures, on ajoute lentement et à froid, une quantité stoechiométrique de chlorure d'allyle. Cette réaction est très exothermique et on observe la précipitation du chlorure de sodium.

- 10 On dissout le chlorure de sodium dans de l'eau, puis on ajoute un solvant organique tel que l'hexane pour extraire l'éthylallyl éther d'éthylène glycol.

- La phase organique ainsi récupérée est lavée avec de l'eau puis  
15 séchée par exemple sur un lit de  $MgSO_4$ .

Le solvant est ensuite évaporé, pour récupérer l'éthylallyl éther d'éthylène glycol. On obtient un rendement pondéral de 72 %.

- 20 Le produit obtenu a été caractérisé par analyse infrarouge et RMN.

- On additionne ensuite un groupement silane sur la double liaison du radical allyle, par une réaction d'hydrosilylation. Celle-ci est réalisée en dissolvant le catalyseur (l'acide hexachloroplatinique  
25 ACP) dans le diméthylchlorosilane (1 g de ACP dans 800 g de diméthylchlorosilane). Cette solution est ensuite portée à reflux, et l'éthyl allyl éther d'éthylène glycol mis en solution dans l'hexane est coulé dans celle-ci.

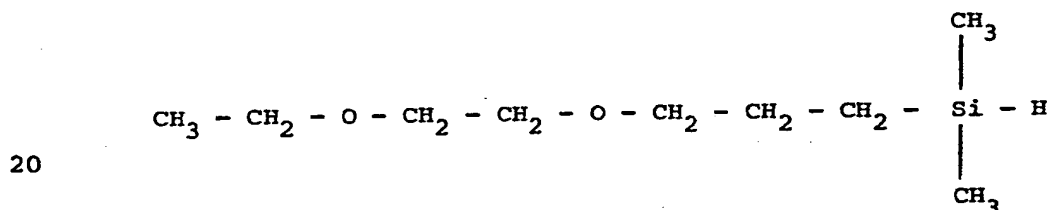
- 30 L'acide hexachloroplatinique peut également être dissous dans un alcool, tel que l'isopropanol, la solution alcoolique ainsi obtenue étant utilisée de manière identique à la solution au diméthylchlorosilane.

- 35 Le produit est récupéré par évaporation du solvant et distillation. Le rendement obtenu est de 64 %.

Le chlorosilane ainsi isolé est ensuite réduit par coulée de celui-ci dans une suspension de  $\text{AlCl}_3 - \text{Li AlH}_4$  dans des solvants étherés anhydres. Après réaction pendant 3 heures, sous reflux d'éther, l'excès du complexe  $\text{AlCl}_3 - \text{Li AlH}_4$  est détruit par addition d'éther  
 5 éthylique saturé en eau, la phase organique étant extraite à l'éther puis séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . On peut également réaliser cette réduction en utilisant le tétrahydrofurane comme solvant.

Après distillation, on récupère un produit incolore, ayant comme  
 10 température d'ébullition sous 15 mm de Hg :  $87^\circ \text{C}$ . Le rendement de la réaction de réduction est de 95 %.

Le spectre infrarouge de ce composé montre une bande à  $2100 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison Si-H. L'analyse RMN confirme qu'il s'agit  
 15 bien du composé



1'éthyl, (diméthylpropyl-3)silane éther d'éthylène glycol.

## 25 - Modification d'un polybutadiène hydroxytéléchélique

Le polybutadiène hydroxytéléchélique contient deux types de liaisons éthyléniques, d'une part des doubles liaisons entre des atomes de carbone de la chaîne du polymère provenant d'une polymérisation 1-4  
 30 et des doubles liaisons de type vinylique pendantes dues à la polymérisation 1-2. Les conditions opératoires décrites ci-dessous permettent une addition préférentielle de 1'éthyl, (diméthylpropyl-3) silane éther d'éthylène glycol sur les doubles liaisons de type vinylique.

35

Le polybutadiène hydroxytéléchélique utilisé dans les exemples est le polymère commercialisé par la Société ARCO sous les dénominations commerciales R 45 M ou R 45 HT.

- 5 Le polybutadiène et le silane éther d'éthylène glycol sont mélangés intimement, puis le catalyseur, l'acide hexachloroplatinique pur ou dissous dans de l'isopropanol, est ajouté au mélange, de manière fractionnée.
- 10 On laisse réagir à température ambiante pendant 24 heures. La concentration d'acide hexachloroplatinique obtenue en fin d'addition est de  $2 \cdot 10^{-3}$  moles/ litre de solution finale.

- Le polymère ainsi obtenu est ensuite dissous dans de l'hexane et
- 15 précipité dans un mélange méthanol-acétone. Le polymère est alors isolé et les dernières traces de solvant sont éliminées par évaporation sous pression réduite.

- Le pourcentage d'addition obtenu correspond à environ 70 % du pour-
- 20 centage désiré correspondant à la quantité d'éther d'éthylène glycol ajoutée.

#### Exemple 2

25

#### - Préparation du méthyl, (diméthylpropyl-3) silane éther de triéthylène glycol

- L'alcool  $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$  qui a une viscosité assez
- 30 élevée est mélangée avec du chlorure d'allyle, en large excès, et en présence de tétrabutylammonium hydrogénosulfate (TBAH) et d'une solution de soude à 50 % en poids.

- L'ensemble est maintenu sous agitation vigoureuse, à 40° C pendant
- 35 4h.

Après la fin de la réaction, on additionne de l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium ajouté, et du dichlorométhane pour extraire la phase organique.

- 5 La phase organique ainsi obtenue est distillée à 91° C sous 3 mm de Hg. Le rendement pondéral de la réaction est de 95 %.

L'addition d'un diméthylchlorosilane sur la double liaison du groupe allyle et la réduction du chlorosilane sont conduites comme dans  
10 l'exemple 1.

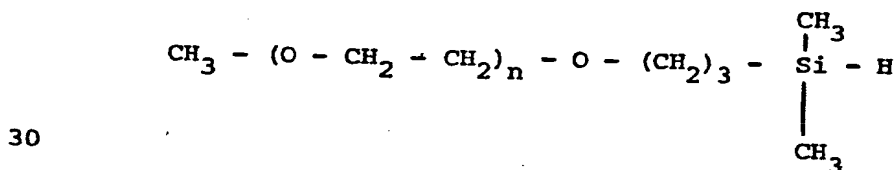
- Modification d'un polybutadiène hydroxytéléchélique

- 15 L'addition du méthyl, (diméthylpropyl-3)silane éther de triéthylène glycol sur un polybutadiène hydroxytéléchélique est réalisée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1.

On obtient également un taux d'addition correspondant à 70 % du taux théorique recherché.  
20

Exemples 3 à 6

- 25 Par la méthode décrite à l'exemple 2, on a synthétisé les produits de formule suivante :



avec n égal à 3, 6, 11, 15.

- 35 Ces composés ont été additionnés sur un polybutadiène hydroxytéléchélique, selon un mode opératoire identique à celui décrit dans

l'exemple 1. Les taux d'addition obtenus sont comparables à ceux obtenus dans les exemples 1 et 2.

5 Le polybutadiène hydroxytélechélique utilisé a une fonctionnalité en OH égale à environ 2,4. Une mesure de sa fonctionnalité après addition des groupements éthers-silanes, montre que celle-ci n'a pas été modifiée.

10 Les caractéristiques de conductivité électrique des différents polymères obtenus ont été déterminées par la méthode normalisée, en France, qui consiste brièvement à déposer des contacts d'argent sur la surface du polymère, ces contacts étant espacés d'une distance déterminée, et de mesurer d'une part la résistivité surfacique ( $\rho_s$ ) entre deux contacts argent déposés sur la même face de la plaque en polymère, et d'autre part la résistivité volumique ( $\rho_v$ ) entre deux contacts déposés sur les faces opposées de la plaque en polymère, à 15 une tension déterminée qui dans le cas présent est égal à 500 volts.

20 Par ailleurs, la température de transition vitreuse de ces polymères a également été déterminée, cette caractéristique permettant d'évaluer les possibilités d'utilisation du polymère.

Ces différents résultats sont réunis dans le tableau ci-dessous :

25

30

35

5	:	:	:	:	:	:	:
	:	:	éther-silane	:	tempé-	:	:
	:	Ex	:	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \backslash \\ \text{R}_6\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{(CH}_2\text{)}_3\text{-Si-H} \\ / \\ \text{CH}_3 \end{array}$	rature	:	:
	:	:	:	:	de	$\rho_v$	$\rho_s$
	:	:	:	:	transi-	$\Omega_m$	$\Omega$
10	:	:	:	:	tion	:	:
	:	:	:	:	vitreuse:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:
15	:	0 (1)	:	-	- 82°C	$3,8 \times 10^{13}$	$4,5 \times 10^{15}$
	:	1	:	$\text{R}_6 = \text{CH}_3 - \text{CH}_2$	- 83°C	$1,2 \times 10^{12}$	$6,9 \times 10^{14}$
	:	:	:	$n = 1$	:	:	:
	:	2	:	$\text{R}_6 = \text{CH}_3$	- 83°C	$1,1 \times 10^{11}$	$3,9 \times 10^{13}$
	:	:	:	$n = 2$	:	:	:
20	:	3	:	$\text{R} = \text{CH}_3$	- 84°C	$1,4 \times 10^9$	$7 \times 10^{11}$
	:	:	:	$n = 3$	:	:	:
	:	4	:	$\text{R}_6 = \text{CH}_3$	- 82°C	$1,3 \times 10^8$	$3,1 \times 10^{11}$
	:	:	:	$n = 6$	:	:	:
	:	5	:	$\text{R}_6 = \text{CH}_3$	- 80°C	$1,5 \times 10^8$	$5,3 \times 10^{10}$
	:	:	:	$n = 11$	:	:	:
	:	6 (2)	:	$\text{R}_6 = \text{CH}_3$	- 80°C	$2,7 \times 10^8$	$3,8 \times 10^{10}$
	:	:	:	$n = 15$	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:	:

25 (1) l'essai 0 correspond aux mesures effectuées sur le polymère PBHT avant l'addition de groupements éther-silanes

(2) 1 % des doubles liaisons 1-2 et 1-4 ont été modifiées

30 Ce tableau montre le gain important obtenu sur la résistivité surfacique et volumique, qui est égal à un facteur  $10^5$  environ, notamment quand le groupement additionné comprend plus de 4 fonctions éthers, c'est-à-dire pour les silanes éthers de triéthylène glycol ou tétra-éthylèneglycol.



Toutefois, l'addition de groupements contenant un nombre élevé de fonction éther, par exemple 12 ou 16, ne permet pas d'obtenir un gain sensible sur la résistivité par rapport au gain obtenu avec les groupements contenant de 4 à 10 fonctions éther.

5

Un autre point remarquable que fait apparaître ces essais, réside dans le fait que la température de transition vitreuse du polymère modifié est sensiblement égale à celle du polymère non modifié.

- 10 Ainsi, un polybutadiène hydroxytéléchélique contenant 3 % de groupements silylferrocéniques, décrit dans la demande de brevet européen n° 85401317.4 a été modifié selon le procédé de l'invention pour greffer 17 % de groupements éther-silane contenant 4 fonctions éthers. La température de transition vitreuse du polymère ainsi obtenu est de
- 15 - 81°C tandis que celle du PBHT avec 3 % de groupements silylferrocéniques est de - 65°C.

- D'autres essais et mesures ont montré qu'une addition sur 10 % environ des liaisons éthyléniques du polymère permet d'atteindre le
- 20 gain maximum sur la résistivité, un taux d'addition plus élevé permet seulement d'abaisser la résistivité d'un facteur inférieur à 10.

Par ailleurs, l'addition de groupements contenant un nombre important de fonction éther peut conduire à des phénomènes de démixtion.

25

Pour ces raisons, les groupements préférés de l'invention sont ceux qui contiennent de 3 à 10 fonctions éthers.

- Les polymères de l'invention qui présentent une résistivité suffisamment faible pour éviter l'accumulation des charges électro-
- 30 statiques, permettent donc la réalisation d'objets, de revêtements utilisables même en présence de produits inflammables ou explosibles, et donc l'invention a permis d'élargir le champ d'application et d'utilisation de ces polymères.

35

Ainsi, ces polymères peuvent être utilisés comme liant pour la fabri-

cation de revêtement protecteur de dispositifs tels que cuves de stockage par exemple, ou pour la fabrication par moulage d'objets et dispositifs utilisés en présence ou en contact avec des produits inflammables ou explosibles.

5

Comme la résistivité des polymères de l'invention est de l'ordre de grandeur de celle des matériaux utilisés pour fabriquer des composants électroniques, il devient possible de réaliser ceux-ci avec les polymères de l'invention ce qui permet une réduction des coûts et

10 une plus grande facilité de mise en oeuvre.

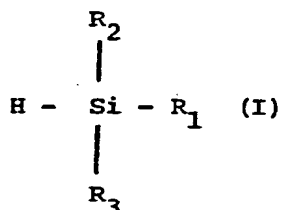
Enfin, ces polymères sont utilisables comme liant et peuvent être chargés avec tous types de matériaux.

15

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un polymère conducteur du courant électrique à partir d'un polymère contenant des insaturations éthyléniques, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) faire réagir en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation, le polymère comportant des insaturations éthyléniques, avec un composé silane de formule générale suivante :



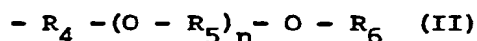
dans laquelle :

- $\text{R}_1$  représente un groupement hydrocarboné comportant au moins un hétéroatome porteur d'électrons mobiles
- $\text{R}_2, \text{R}_3$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent un reste aliphatique substitué ou non, un reste organique substitué ou non ou un groupement  $\text{R}_1$

b) faire précipiter le polymère résultant, par addition dans le milieu réactionnel, d'un composé ou mélange de composés dans lesquels ledit polymère est insoluble, et

c) séparer le polymère précipité du milieu réactionnel.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le groupement  $\text{R}_1$  est un reste polyéthéré de formule générale :



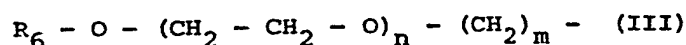
dans laquelle :

$R_4, R_5, R_6$  représentent des restes aliphatiques substitués ou non comportant de 1 à 4 atomes de carbone

$n$  est un nombre entier compris entre 1 et 20.

5

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le groupement  $R_1$  précité est un radical alkyl éther polyéthylèneglycol de formule suivante :



10

dans laquelle :

$R_6$  représente un radical méthyl, éthyl, propyl

$m$  est un nombre entier égal à 1, 2 ou 3

15  $n$  est un nombre entier compris entre 1 et 20.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que au moins certaines des insaturations éthyléniques précitées du polymère sont des insaturations de type vinylique, les groupements éther-silanes de formule générale (I) étant additionnés sur au moins une partie desdites insaturations de type vinylique.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les insaturations de type vinylique précitées sont portées par les atomes de carbone constituant la chaîne du polymère, les atomes de carbone terminaux portant des groupes fonctionnels différents.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère précité est un polybutadiène comportant au moins des insaturations de type vinylique, et des groupes fonctionnels terminaux choisis dans le groupe comportant les groupes hydroxyles et carboxyles.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les groupements éther-silanes précités sont additionnés sur la

totalité des insaturations de type vinylique contenues dans le polymère.

5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les groupements éther-silanes précités sont additionnés sur au plus 10% des liaisons éthyléniques présentes dans la chaîne du polymère.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter un solvant commun au polymère et au  
10 composé éther-silane précité pour réaliser l'étape a précitée d'hydrosilylation.

10. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le solvant commun précité est choisi dans le groupe comprenant le  
15 tétrahydrofuranne, le benzène, le toluène, l'hexane, le tétrachlorure de carbone.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'étape a précitée est réalisée en milieu hétérogène.

20

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le nombre de moles de composé éther-silane ajouté par mole de polymère est égal au nombre d'insaturations de type vinylique contenues dans une mole de polymère sur lesquelles on désire ad-  
25 ditionner ledit composé éther-silane, augmenté d'un excès de 10 % environ.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé non solvant précité utilisé dans l'étape b est  
30 choisi dans le groupe comprenant le méthanol, l'éthanol, l'acétone, un mélange acétone-méthanol.

14. Polymère conducteur comportant des insaturations éthyléniques et des fonctions terminales caractérisé en ce qu'il est obtenu par le  
35 procédé selon l'une des revendications précédentes.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0201371

Numéro de la demande

EP 86 40 0671

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
D, A	FR-A-1 497 253 (I.C.I.) * Résumé A, B *	1	C 08 F 8/42 C 08 C 19/00 H 01 B 1/12
A	EP-A-0 100 036 (TH. GOLDSCHMIDT) * Revendications 1-4 *	1	
A	FR-A-2 401 176 (KANEGAFUCHI) * Revendications 1-9 *	1	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)  C 08 F C 08 C H 01 B
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30-07-1986	Examineur PERMENTIER W.A.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			